

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 017 883
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80101845.8

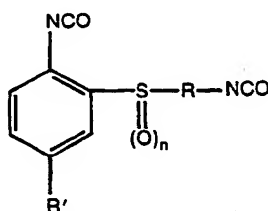
(22) Anmeldetag: 05.04.80

(51) Int. Cl. 3: **C 07 C 119/042, C 07 C 147/14,**
C 07 C 149/30, C 08 G 18/77,
C 08 G 71/04

(30) Priorität: 20.04.79 DE 2916135

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.10.80
Patentblatt 80/22(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE(71) Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken**
und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)(72) Erfinder: **Schwindt, Jürgen, Dr., Kleist-Platz 4,**
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: **Grögler, Gerhard, Dr., von**
Diergardt-Strasse 46, D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: **Ganster, Otto, Dr., Berliner Strasse 64a,**
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: **Koster, Johannes, Dr., Haus Nr. 30,**
D-6497 Steinau-Neustadt (DE)(54) **Neue, schwefelhaltige Diisocyanate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Aufbaukomponente bei der Herstellung von Polyurethanen.**

(57) Die Erfindung betrifft neue Diisocyanate der Formel



in welcher

R für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei zwischen der Isocyanatgruppe und dem Schwefelatom mindestens 2 Kohlenstoffatome angeordnet sind, oder einen, gegebenenfalls in mindestens einer ortho-Stellung zur Isocyanatgruppe einen Brom- oder Chlor-Substituenten oder einen Substituenten der Formel -R'', -O-R'', -S-R'' oder -SO₂-R', aufweisenden para-Phenylen-Rest steht,

R' für Wasserstoff, Brom, Chlor, -SO₂-R'', -OR'', oder -SR'', steht,

R'' für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

n für 0, 1 oder 2 steht, ein Verfahren zur Herstellung dieser Diisocyanate durch Phosgenierung der entsprechenden Diamine, sowie ihre Verwendung als Aufbaukomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.

EP 0 017 883 A1

ACTORUM AG

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Wr/bc/by/k1

Neue, schwefelhaltige Diisocyanate, ein Verfahren zu
ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Aufbau-
komponente bei der Herstellung von Polyurethanen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Schwefel ent-
haltende Diisocyanate, bei denen eine Mercapto-, Sulf-
5 oxo- oder Sulfon-Gruppe, zwei aromatische Kerne bzw.
einen aromatischen Kern und einen aliphatischen Rest
verbindet und wobei mindestens eine der aromatisch ge-
bundenen NCO-Gruppen in ortho-Stellung zum Schwefel-
10 atom steht, sowie ein Verfahren zur Herstellung der
neuen Diisocyanate und ihre Verwendung zur Herstellung
von Polyurethankunststoffen.

Aromatische Diisocyanate, deren aromatische Kerne durch
Schwefel verbunden sind und deren NCO-Gruppen in p.p'-
15 bzw. m.m'- bzw. o.o'-Stellung zum Schwefelatom stehen
sind bekannt (JA 74-048196; JA 38985/71). Bistlang noch

Le A 19 579-Ausland

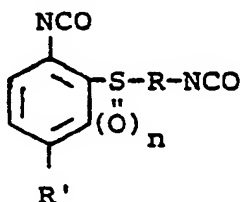
nicht bekannt geworden sind die Schwefel enthaltenden Diisocyanate, deren aromatisch gebundenen NCO-Gruppen in o.p'-Stellung zum Schwefelatom stehen und Schwefel enthaltende Diisocyanate, die eine aromatisch gebundene und eine aliphatisch gebundene NCO-Gruppe aufweisen, wobei die aromatisch gebundene NCO-Gruppe in ortho-Stellung zum Schwefelatom steht. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um neue interessante Aufbaukomponenten für Polyurethane, die die Herstellung insbesondere von Polyurethanelastomeren eines ausgezeichneten mechanischen Wertenniveaus gestatten, und die schließlich infolge der stark unterschiedlichen Reaktivität ihrer NCO-Gruppen für gezielte Umsetzungen mit Zerewitinoff-aktiven Verbindungen verwendet werden können.

Besonders überraschend ist der Befund, daß nicht nur die erfindungsgemäßen aromatisch-aliphatischen Diisocyanate Isocyanatgruppen einer stark unterschiedlichen Reaktivität aufweisen, sondern daß auch die erfindungsgemäßen Diisocyanate mit ausschließlich aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen diese Eigenschaft zeigen, wobei überraschenderweise die in ortho-Stellung zum Schwefel angeordnete Isocyanatgruppe eine ca. 10-fach höhere Reaktivität gegenüber aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen als die in para-Stellung angeordnete Isocyanatgruppe aufweist. Diese unterschiedliche Reaktionsbereitschaft der beiden Isocyanatgruppen liegt bereits bei den unsubstituierten erfindungsgemäßen Diisocyanaten vor. Sie kann durch Elektronen anziehende Substituenten in para-Stellung zur, bezüglich des Schwefelatoms, in ortho-Stellung angeordneten Isocyanatgruppe und/oder

durch, eine sterische Hinderung der, bezüglich des Schwefelatoms in para-Stellung angeordneten, Isocyanatgruppe bewirkende Substituenten in ortho-Stellung zu dieser Isocyanatgruppe noch verstärkt werden.

- 5 Die nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Diisocyanate stellen somit besonders wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethankunststoffen dar. Sie eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Präpolymer- bzw. "one shot"-Verfahren unter Verwendung von schnell reagierenden Kettenverlängerungsmitteln, wobei wegen der relativen Reaktionsträgheit der langsamer reagierenden Isocyanatgruppe eine ausreichend lange Tropfzeit und gleichzeitig eine erwünschte kurze Formstandzeit erreichbar sind. Mit den erfindungsgemäßen Diisocyanaten hergestellte Polyurethanformkörper erreichen ferner, verglichen mit den aus bekannten Diisocyanaten wie z.B. 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan hergestellten Formkörpern, wesentlich schneller die Knickbruchfestigkeit, die eine zerstörungsfreie Entformung des Formkörpers zuläßt.

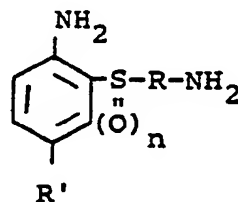
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Diisocyanate der Formel



in welcher

- R für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei zwischen der Isocyanatgruppe und dem Schwefelatom mindestens 2 Kohlenstoffatome angeordnet sind, oder einen, gegebenenfalls in mindestens einer ortho-Stellung zur Isocyanatgruppe einen Brom- oder Chlor-Substituenten oder einen Substituenten der Formel $-R''$, $-O-R''$, $-S-R''$, oder $-SO_2-R''$, aufweisenden para-Phenylen-Rest steht,
- R' für Wasserstoff, Brom, Chlor, $-SO_2-R''$, $-OR''$ oder $-SR''$ steht,
- R'' für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und
- n für 0, 1 oder 2 steht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Diisocyanate, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Diamine der Formel

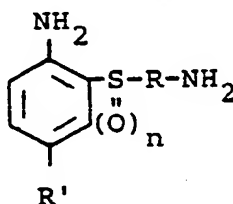


- in welcher
- R, R' und n die genannte Bedeutung haben,

einer an sich bekannten Phosgenierungsreaktion unterzieht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der neuen Diisocyanate als Aufbaukomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren.

- 5 Die neuen Diisocyanate werden erfindungsgemäß durch Phosgenierung von Diaminen der Formel



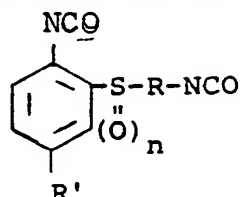
erhalten, wobei

R, R' und n die obengenannte Bedeutung haben.

- 10 Vorzugsweise werden solche Diamine der genannten allgemeinen Formel eingesetzt, bei welchen

- R für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei zwischen der Isocyanatgruppe und dem Schwefelatom mindestens 2 Kohlenstoffatome angeordnet sind, oder einen, gegebenenfalls in mindestens einer ortho-Stellung zur Isocyanatgruppe einen Chlor- oder C₁-C₄-Alkyl-Substituenten aufweisenden, p-Phenylen-Rest steht,
- 15
- 20 R' für Wasserstoff steht und
- n für O steht.

Demzufolge handelt es sich bei den bevorzugten erfindungsgemäßen Diisocyanaten um solche der Formel

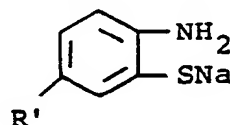


in welcher

- 5 R, R' und n die zuletzt genannte Bedeutung haben.

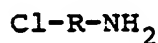
Die als Ausgangsmaterialien beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden, Thioethergruppen aufweisende Diamine sind nach bekannten Methoden des Standes der Technik zugänglich.

- 10 Die erfindungsgemäß einzusetzenden, Thioethergruppen aufweisenden ($n = 0$) Ausgangsamine mit einer aliphatisch gebundenen Aminogruppe sind beispielsweise in Analogie zum Verfahren der DE-OS 27 34 575 durch Umsetzung der entsprechenden Natrium-amino-thiophenolate der Formel



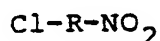
15

mit entsprechenden Chloraminen der Formel



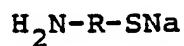
- zugänglich, wobei die genannten Natriumthiophenolate auf einfache Weise durch alkalische Verseifung der entsprechenden Benzothiazole erhalten werden können.
- 20

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls einsetzbaren, ausschließlich aromatisch gebundene Aminogruppen und Thioethergruppen aufweisenden Diamine können beispielsweise durch Umsetzung der bereits genannten, o-aminosubstituierten Natrium-thiophenolate mit den entsprechenden, gegebenenfalls in o-Stellung zur Nitrogruppe Substituenten der oben beispielhaft genannten Art aufweisenden, p-Nitro-chlorbenzolen der Formel



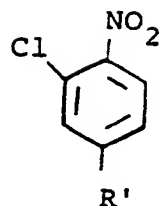
- 10 zu den entsprechenden eine Amino- und eine Nitrogruppe aufweisenden Zwischenstufen umgesetzt werden, worauf sich eine Hydrierung der Nitrogruppe zur Aminogruppe, beispielsweise mittels Zink/Chlorwasserstoff oder unter Verwendung von Ranney-Nickel als Katalysator, anschließt.
- 15 Die Herstellung der genannten Zwischenstufe wird in Prinzip beispielsweise in J. Chem. Soc. London 1930, 180 ff beschrieben.

- Eine weitere Methode zur Herstellung von 2 aromatisch gebundene Aminogruppen aufweisenden Thioethern besteht
- 20 beispielsweise in der Umsetzung der zuletzt genannten p-Nitrochlorbenzole mit Natriumsulfid zu den entsprechenden p-Amino-thiophenolaten der Formel



- und deren anschließender Kondensation mit o-Chlor-nitrobenzolen der Formel
- 25

- 8 -



worauf sich auch hier wieder eine Hydrierung der noch vor-
liegenden Nitrogruppe anschließt. Die Herstellung der eine
Aminogruppe und eine Nitrogruppe aufweisenden Zwischenstufe
5 nach diesem Prinzip ist beispielsweise in J. Chem. Soc.
London 1930, 180 beschrieben.

Schließlich sind die Thioethergruppen aufweisenden er-
findungsgemäß einzusetzenden Diamine mit 2 aromatisch
gebundenen Aminogruppen auch durch Umsetzung der ent-
10 sprechenden o-Nitro-thiophenolate mit den entsprechen-
den p-Nitrochlorbenzolen bzw. durch Umsetzung der ent-
sprechenden p-Nitro-thiophenolate mit den entsprechen-
den o-Nitro-chlorbenzolen zu der 2 Nitrogruppen aufwei-
senden Zwischenstufe und deren anschließende Hydrierung
15 zugänglich. Die Herstellung der bei dieser Methode vor-
liegenden Zwischenstufe ist beispielsweise in Journal
of the American Chemical Society 45, 1399 ff beschrieben.

Die Überführung der Thioethergruppen aufweisenden Diamine
in die entsprechenden Sulfoxide bzw. Sulfone geschieht
20 in an sich bekannter Weise entweder am Nitrogruppen auf-
weisenden Zwischenprodukt (Oxidation mit Kaliumbichromat)
oder durch direkte Oxidation der Thioethergruppen aufwei-
senden Diamine. So können beispielsweise die Thioether-
gruppen aufweisenden Diamine bei ca. 20°C unter Verwen-
25 dung einer äquivalenten Menge an Wasserstoffperoxid als

- Oxidationsmittel ohne weiteres in die entsprechenden Sulf-
oxide überführt werden. Zur Oxidation der Thioethergrup-
pen aufweisenden Diamine in die entsprechenden Sulfone
empfiehlt sich eine Blockierung der Aminogruppen bei-
5 spielsweise durch Acetylierung, worauf sich die Oxida-
tion unter Verwendung eines Überschusses an Wasserstoff-
peroxid unter Rückflußbedingungen anschließt. Anschlie-
ßend wird die Schutzgruppe beispielsweise durch Versei-
fung mit Natronlauge entfernt.
- 10 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Diamine sind
beispielsweise 2-(2'-Aminoethylthio)-anilin, 2-(6'-Amino-
hexylthio)-anilin, 2-(12'-Aminododecylthio)-anilin, 2-
(2'-Aminoethylthio)-5-methoxy-anilin, 2-(2'-Aminoethyl-
thio)-5-chlor-anilin, 2-(6'-Aminohexylthio)-5-ethylsul-
15 fono-anilin, 2,4'-Diaminodiphenylsulfid, 2,4'-Diamino-
3'-ethylthio-diphenylsulfid, 2,4'-Diamino-3'-ethylsulfono-
diphenylsulfid, 2,4'-Diamino-5-chlor-diphenylsulfid,
2,4'-Diamino-5-chlor-3'-ethyl-diphenylsulfid, 2,4'-Di-
amino-5-chlor-3'-ethylthiodiphenylsulfid, 2,4'-Diamino-
20 5-ethylsulfono-diphenylsulfid, 2,4'-Diamino-5-ethylsulfono-
3'-ethylsulfono-diphenylsulfid, 2,4'-Diamino-5-methoxy-di-
phenylsulfid, 2,4'-Diamino-5-methoxy-3'-i-propyl-diphe-
nylsulfid, 2,4'-Diamino-5-methoxy-3'-ethylthio-diphenyl-
sulfid, 2,4'-Diamino-diphenylsulfoxid, 2,4'-Diamino-
25 3'-ethyl-diphenylsulfoxid, 2,4'-Diamino-5-chlor-3'-ethyl-
diphenylsulfoxid, 2,4'-Diamino-5-methoxy-diphenylsulfoxid,
2,4'-Diamino-5-ethoxy-3'-ethylmercapto-diphenylsulfoxid,

2-(2'-Aminoethylsulfoxo)-anilin, 2-(6'-Aminoethylsulfoxo)-5-chlor-anilin, 2-(2'-Aminoethylsulfoxo)-5-ethoxy-anilin, 2,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,4'-Diamino-3'-i-propyl-diphenylsulfon, 2,4'-Diamino-5-chlor-3'-ethyl-diphenylsulfon, 2,4'-Diamino-5-ethoxy-3'-ethyldiphenylsulfon, 2-(2'-Aminoethylsulfono)-anilin, 2-(6'-Aminoethyl-sulfono)-anilin, 2-(6'-Aminoethyl-sulfono)-5-chlor-anilin, 2-(2'-Amino-ethylsulfono)-5-methoxyanilin oder 2-(6'-Aminoethylthio)-5-methylthio-anilin.

Das erfindungsgemäße Verfahren, d.h. die Phosgenierung der beispielhaft genannten Diamine zu den entsprechenden Diisocyanaten erfolgt nach an sich bekannten Methoden, vorzugsweise unter Mitverwendung eines geeigneten Hilfslösungsmittels wie z.B. Chlorbenzol bei -20 bis 130°C.

Geeignete Phosgenierverfahren sind beispielsweise in High Polymers XVI "Polyurethanes", Chemistry and Technology, Part I, Interscience Publishers, New York, London 1962, Seiten 17 ff beschrieben.

Die bei dieser Phosgenierungsreaktion anfallenden Diisocyanate entsprechen naturgemäß bezüglich ihrer Konstitution den beispielhaft genannten, als Ausgangsmaterial eingesetzten Diaminen. Typische erfindungsgemäße Diisocyanate sind z.B. die in den nachstehenden Ausführungsbeispielen beschriebenen Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Diisocyanate sind grundsätzlich auch auf andere, hier nicht beanspruchte, Weise zugänglich, beispielsweise durch Phosgenierung der entsprechenden N-[\bar{O} -Aminophenyl-mercaptoalkyl-(bzw.-phenyl)]-O-
5 (tert.-butyl)-urethane (vgl. Beispiel 2c).

Die erfindungsgemäßen Diisocyanate stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Elastomeren und Polyurethanschaumstoffen, dar. Als Reaktionspartner für die Thiogruppenhaltigen erfindungsgemäßen Diisocyanate kommen alle, in
10 der Polyurethanchemie an sich bekannten Reaktionspartner für organische Diisocyanate in Betracht.

Diese Reaktionspartner für die Diisocyanate weisen vorzugsweise mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome, d.h. mindestens zwei Aminogruppen,
15 Thiolgruppen, Carboxylgruppen oder insbesondere Hydroxylgruppen und ein Molekulargewicht von 62 bis 10 000, vorzugsweise 1 000 bis 6 000 auf. Geeignete Reaktionspartner sind einfache mehrwertige Alkohole ebenso wie die an sich bekannten
20 Polyhydroxypolyester, -polyäther, -polythioäther, -polyacetale, -polycarbonate oder -polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind. Geeignete einfache mehrwertige Alkohole sind z.B. Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol.

1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Penta-
acrythrit, Sorbit, Sucrose. Insbesondere als Kettenverlängerer
sind auch Amine wie z.B. Toluylendiamin, Phenylendiamin,
Diaminodiphenyldisulfit, 2,2'- bzw. 4,4'-Alkylendithiodi-
5 aniline, Diaminoäthan, Hexamethylendiamin, 3,3'-Dichlor-4,4'-
diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan geeignet.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester
sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise
zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen
10 Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbon-
säuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die
entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende
Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren
Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die
15 Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer,
aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und ge-
gebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder
ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bern-
steinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacin-
20 säure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthal-
säureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydro-
phthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endo-
methylenetetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid,
Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und
25 trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung
mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und
Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole
kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3),
Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octan-
30 diol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-
Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol,

- Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.
- 10 Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von
- 15 Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an
- 20 Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin oder Äthylen-
- 25 diamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu
- 30 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisation modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, deutsche Patentschrift 1 152 536), sind geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensations-
produkte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen
Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder
Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt
5 es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythio-
ätherester oder Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen
10 in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen
sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche
der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Um-
setzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/
15 oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol
oder Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Di-
phenylcarbonat, oder mit Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehr-
wertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren
20 Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten
Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihren Mischungen
gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende
Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte
25 natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate oder
Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylen-
oxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze bzw. an Harnstoff-
Formaldehydharze können im erfindungsgemäßen Verfahren ein-
gesetzt werden.

Vertreter dieser erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71, beschrieben.

Bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen werden oft Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet. Als organische Treibmittel kommen z.B. Aceton, Äthylacetat, Methanol, Äthanol halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthyliden-chlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

Erfindungsgemäß werden ferner oft Katalysatoren mitverwendet. Als mitzuverwendende Katalysatoren kommen solche der an sich bekannten Art in Frage, z.B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin, 1,4-Diaza-

bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethyl-aminoäthyl-pipera-
zin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diäthylaminoäthyl)-
adipat, N,N-Diäthylbenzylamin, Pentamethyldiäthylentriamin,
N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-
5 butandiamin, N,N-Dimethyl-ß-phenyläthylamin, 1,2-Dimethyl-
imidazol, 2-Methylimidazol.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende
tertiäre Amine sind z.B. Triäthanolamin, Triisopropanolamin,
N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N,N-Dimethyl-
10 äthanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden
wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-
Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der deutschen Patent-
schrift 1 229 290 beschrieben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-
15 Trimethyl-2-silamorpholin, 1,3-Diäthylaminomethyl-tetra-
methyldisiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie
Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie
Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder
20 Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch
Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen,
insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren
verwendet werden.

25 Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-
salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat,
Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn-
salze von Carbonsäuren, wie z.B. Dibutyl-zinnndiacetat, Dibu-
tylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat oder Dioctylzinndiacetat
30 in Betracht.

Le A 19 579

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht von 62 bis 10 000, eingesetzt.

Erfindungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe (Emulgatoren und Schaumstabilisatoren) mitverwendet werden. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder auch von Fettsäuren oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder auch von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem wasserlösliche Polyäthersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in der amerikanischen Patentschrift 2 764 565 beschrieben.

Erfindungsgemäß können ferner auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide und/oder organische Säureanhydride, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder
5 Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Tris-chloräthylphosphat oder Ammoniumphosphat und -Polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und
10 Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe wie Barium-sulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mit-
zuverwendenden overflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaum-
15 stabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten
20 über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VI, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren
25 oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der amerikanischen Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden

im Kunststoff-Handbuch, Band VI, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

- Bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Diisocyanate kommen die Reaktionspartner im allgemeinen in Mengenverhältnissen zum Einsatz, die einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen gegenüber mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,9:1 bis 1,5:1 entspricht, wobei man nach dem bekannten one shot Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren arbeiten kann. Beim Prepolymerverfahren werden bekanntlich die als Ausgangsmaterial eingesetzten Polyisocyanate in einer ersten Reaktionsstufe mit nur einem Teil der Reaktionspartner zur Reaktion gebracht, worauf sich im allgemeinen eine Kettenverlängerungsreaktion der als Zwischenprodukt erhaltenen NCO-Präpolymeren anschließt.

- Die erfindungsgemäßen Diisocyanate eignen sich infolge ihrer stark unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen hervorragend zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Präpolymerprinzip.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

a) 2-(6'-Aminohexylthio)-anilin

5 Zu 1 Mol o-Aminothiophenol-Na-Lösung ^{in 400 ml Wasser} werden ca. 200 ml Methanol hinzugefügt und bei 70°C eine Lösung von 1 Mol 6-Chlorhexylaminhydrochlorid in ca. 250 ml H₂O hinzuge-
tropft. Man kocht 4 Stunden unter Rückfluß, kühlt ab
und stellt mit Natronlauge stark alkalisch. Die orga-
nische Phase wird abgetrennt und im Hochvakuum destil-
liert.

10

Analyse

Element	C	H	N	S
Berechnet	64,2	8,9	12,5	14,3
Gefunden	64,1	9,1	12,3	14,4

b) 2-(6-Isocyanatohexylthio)-phenylisocyanat

15

In eine Lösung von 160 g Phosgen in 1,5 l 1,2 -Dichlor-
ethan werden bei -5°C innerhalb von 5 Minuten 89 g (0,4
Mol) 2-(6-Aminohexylthio)anilin, gelöst in 0,5 l 1,2-
Dichlorethan getropft. Innerhalb von 2 Stunden wird bis
zum Rückfluß erhitzt (80°C), bei dieser Temperatur wei-

Le A 19 579

- teres Phosgen eingeleitet und 1 Stunde unter Rückfluß phosgeniert. Danach wird 1 Stunde mit Stickstoff überschüssiges Phosgen ausgespült, die Lösung eingengt und das Rohprodukt destilliert. Erhalten werden 96 g 2-(6'-
- 5 Isocyanatohexylthio)-phenylisocyanat (87 % der Theorie).

Kp_{0,4} = 170°C
 NCO-Gehalt (berechnet) = 30,4 %
 NCO-Gehalt (gefunden) = 30,4 %
 Chlorgehalt = 0,01 %

10 Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	60,8	5,8	10,1	11,6	11,6
Gefunden	60,5	5,9	10,2	11,3	12,0

c) 2-(6-Isocyanatohexylthio)-phenylisocyanat

- 15 Zu einem Gemisch aus 323 g 1-Chlorhexylisocyanat-6 und 0,3 g Zinn-II-ethylhexoat werden bei 70 bis 80°C innerhalb einer Stunde 148 g (2 Mol) tert.-Butanol getropft. Das Gemisch wird 2 Stunden bei 80°C gerührt. Das entstandene Chlorhexyl-O-(tert.-butyl)-urethan wird in 400 ml
- 20 Methanol gelöst und bei 60 bis 70°C zu einer Lösung von o-Aminothiophenolnatrium (2 Mol) in 400 ml Methanol/ 400 ml H₂O getropft. Man kocht 3 Stunden unter Rückfluß, kühlt ab und stellt mit Natronlauge stark alkalisch. Die organische Phase wird abgetrennt und über

Na₂SO₄ getrocknet. Man erhält das N-6-(o-Aminophenyl-mercapto)-hexyl7-O-(tert.-butyl)-urethan in einer Ausbeute von 90 bis 95 % der Theorie.

200 g dieser Verbindung werden in 300 ml Dichlorbenzol gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 200 g Phosgen in 500 ml Dichlorbenzol getropft. Bei weiterer Phosgenzugabe wird die Reaktionstemperatur langsam auf 140°C gesteigert. Anschließend wird unter weiterem Einleiten von Phosgen 2 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Schließlich wird unter allmählichem Abkühlen der Reaktionslösung überschüssiges Phosgen durch 45-minütiges Einleiten von Stickstoff ausgespült, die Lösung eingeeengt und das Produkt unter Vakuum destilliert. Es werden 145 g 2-(6'-Isocyanatohexylthio)-phenylisocyanat (85 % der Theorie) erhalten.

NCO-Gehalt (berechnet) = 30,4 %
NCO-Gehalt (gefunden) = 30 %
Chlorgehalt = 0,02 %

Beispiel 2

20 a) 2-(2'-Aminoethylthio)-anilin

Zu 1 Mol o-Aminothiophenol-Na-Lösung ^{in 400 ml Wasser} werden ca. 200 ml Methanol hinzugefügt und bei 70°C eine Lösung von 1 Mol Chlorethylaminhydrochlorid in ca. 200 ml H₂O hinzuge-
tropft. Man kocht 3 Stunden unter Rückfluß, kühlt ab und stellt mit Natronlauge stark alkalisch. Die organische Phase wird abgetrennt und im Hochvakuum destilliert.

Analyse:

Element	C	H	N	S
Berechnet	57,1	7,1	16,6	19
Gefunden	57,0	7,0	16,4	18,8

b) 2-(2-Isocyanatoethylthio)-phenylisocyanat

In eine Lösung von 200 g Phosgen in 2 l 1,2-Dichlorethan werden bei -5°C innerhalb von 10 Minuten 84 g (0,5 Mol) 2-(2-Aminoethylthio)anilin, gelöst in 0,5 l 1,2-Dichlorethan, getropft. Danach wird wie unter Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 90 g 2-(2-Isocyanatoethylthio)-phenylisocyanat (82 % der Theorie).

$\text{KPO}_{0,22} = 128^{\circ}\text{C}$
 NCO-Gehalt (berechnet) = 38,1 %
 NCO-Gehalt (gefunden) = 37,45 %
 Chlorgehalt = 0,01 %

Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	54,5	3,6	12,7	14,5	14,5
Gefunden	54,6	3,5	12,7	14,4	14,6

Beispiel 3

a) 2-(2-Aminoethylsulfono)-anilin

1 Mol 2-(2-Aminoethylthio)-anilin und 2 Mol Triethylamin werden in 2,5 l Toluol gelöst und 2 Mol Acetylchlorid unter Kühlung hinzuge tropft. Man rührt 2 Stunden bei 60°C nach, läßt abkühlen und saugt ab.

Le A 19 579

1 Mol des 2-(2-Acetamidoethylthio)-acetanilids werden in 800 ml Wasser vorgelegt und die Mischung auf 80°C erhitzt. Man tropft 2,5 Mol 35 %ige H₂O₂-Lösung hinzu, wobei der Ansatz infolge exothermer Reaktion unter Rückfluß kocht. Man rührt bei 100°C nach, kühlt ab und versetzt vorsichtig mit 2,5 Mol NaOH. Man kocht eine weitere Stunde bei 100°C zur Abspaltung der Acetyl-Gruppen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet.

10 Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	48	6	14	16	16
Gefunden	47,8	6,2	13,7	16,1	16,2

b) 2-(2'-Isocyanatoethylsulfono)-phenylisocyanat

15 In eine Lösung von 200 g Phosgen in 1,5 l Chlorbenzol werden bei -5°C innerhalb von 10 Minuten 200 g (1 Mol) 2-(2'-Amino-ethylsulfono)-anilin, gelöst in 1 l Chlorbenzol, getropft. Danach wird nach Beispiel 1 weiterverfahren. Erhalten werden 218 g 2-(2'-Isocyanato-alkylsulfono)-phenylisocyanat (86,5 % der Theorie)

NCO-Gehalt (berechnet) = 33,3 %
NCO-Gehalt (gefunden) = 32,4 %
Chlorgehalt = 0,07 %

Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	47,6	3,2	11,1	25,4	12,7
Gefunden	47,7	3,3	10,9	25,2	12,9

5 Beispiel 4a) 2-(2'-Aminoethylsulfoxo)-anilin

- 1 Mol 2-(2-Aminoethylthio)-anilin wird wie in Beispiel 3a) beschrieben ins Bisacetanilid überführt. Das Bisacetanilid wird in 700 ml Wasser vorgelegt und bei 10°C mit 1,1 Mol
- 10 35 %ige H₂O₂ Lösung tropfenweise versetzt. Man rührt 5 h bei 20°C nach und versetzt vorsichtig mit 2,5 Mol NaOH zur Zerstörung überschüssiger H₂O₂-Lösung. Zur Abspaltung der Acetylgruppen wird die Reaktionsmischung 1,5 h bei 100°C gekocht, die organische Phase heiß abgetrennt und
- 15 über Na₂SO₄ getrocknet.

Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	52,2	6,5	15,2	8,7	17,4
Gefunden	52,4	6,4	14,9	8,8	17,5

20 b) 2-(2'-Isocyanatoethylsulfoxo)-phenylisocyanat

In eine Lösung von 200 g Phosgen in 1,5 l Chlorbenzol werden bei -5°C innerhalb von 10 Minuten 184 g (1 Mol) 2-(2'-Aminoethylsulfoxo)anilin, gelöst in 1 l Chlorben-

zol, getropft. Danach wird wie unter Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 205 g 2-(2'-Iso-cyanatoethyl-sulfoxo-)phenylisocyanat (87 % der Theorie).

5 NCO-Gehalt (berechnet) = 35,6 %
 NCO-Gehalt (gefunden) = 35,5 %
 Chlorgehalt = 0,01 %

Analyse

	Element	C	H	N	O	S
	Berechnet	50,8	3,4	11,9	20,3	13,5
10	Gefunden	51	3,4	11,7	20,1	13,7

Beispiel 5

a) 2-(6'-Aminohexylsulfono)-anilin

1 Mol 2-(6-Aminohexylthio)anilin wird wie in Beispiel 3a) beschrieben ins Bis-acetanilid überführt. Das Bisacet-
 15 anilid wird in 800 ml Wasser vorgelegt und die Mischung bei 80°C mit 2,5 Mol 35 %ige H₂O₂-Lösung tropfenweise versetzt. Man rührt bei 100°C nach, kühlt ab und versetzt mit 2,5 Mol NaOH. Man kocht eine weitere Stunde bei 100°C zur Abspaltung der Acetyl-Gruppen. Die organische Phase
 20 wird heiß abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet.

Analyse

	Element	C	H	N	O	S
	Berechnet	56,2	7,8	10,9	12,5	12,5
	Gefunden	56,2	7,6	11	12,5	12,6

b) 2-(6'-Isocyanatohexylsulfono)-phenylisocyanat

In eine Lösung von 200 g Phosgen in 2 l Chlorbenzol werden bei -10°C innerhalb von 10 Minuten 128 g (0,5 Mol) 2-(6'-Aminohexylsulfono)-anilin, gelöst in 1,0 l Chlorbenzol, getropft. Danach wird wie unter Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 123 g 2-(6-Isocyanatohexyl-sulfono)-phenylisocyanat (80 % der Theorie).

NCO-Gehalt (berechnet) = 27,3 %
 10 NCO-Gehalt (gefunden) = 26,9 %
 Chlorgehalt = 0,03 %

Analyse						
	Element	C	H	N	O	S
	Berechnet	54,5	5,2	9,1	20,8	10,4
15	Gefunden	54,3	5,5	9	20,7	10,5

Beispiel 6a) 2,4'-Diamino-diphenylsulfid

Zu 1 Mol o-Aminothiophenol-Na-Lösung ^{in 400 ml Wasser} werden 200 ml Methanol hinzugefügt und bei 80°C eine warme Lösung von 4-Nitrochlorbenzol in 300 ml Methanol zugetropft. Man rührt 4 Stunden unter Rückfluß nach und kühlt ab. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 1 Mol der Nitro-amino-Verbindung wird in Methanol gelöst und nach bekannten Verfahren mit Ra-Ni zum Diamin hydriert.

Analyse

Element	C	H	N	S
Berechnet	66,7	5,5	13	14,8
Gefunden	66,5	5,7	12,8	15

5 b) 2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfid

In eine Lösung 600 g Phosgen in 1,8 l Chlorbenzol werden bei -10 bis 0°C innerhalb von 35 Minuten 324 g (1,51 Mol) 2,4'-Diaminodiphenylsulfid, gelöst in 1,8 l Chlorbenzol, eingetropft. Anschließend wird während eines Zeitraums von 1,5 Stunden bis zum Rückfluß erhitzt (130°C). Ab 80°C wird dabei weiteres Phosgen in die Lösung eingeleitet. Anschließend wird unter weiterem Einleiten von Phosgen 2 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Schließlich wird unter allmählichem Abkühlen der Reaktionslösung Phosgen durch 45-minütiges Einleiten von Stickstoff ausgespült, die Lösung eingeengt und das Produkt unter Vakuum destilliert. Es werden 361 g (1,35 Mol) 2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfid (89,8 % der Theorie) erhalten.

20 NCO-Gehalt (berechnet) = 31,34 %
 NCO-Gehalt (gefunden) = 31,3 %
 Chlorgehalt = 0,05 %

Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	62,7	3	10,4	11,9	11,9
Gefunden	62,8	2,9	10,3	12,1	11,8

5 Beispiel 7a) 2,4'-Diamino-diphenylsulfon

- 1 Mol des in Beispiel 6a beschriebenen Diamins wird wie in Beispiel 3 beschrieben mit Acetylchlorid umgesetzt und mit 2,5 Mol einer H_2O_2 -Lösung oxidiert. Als Lösungsmittel werden 300 ml Eisessig verwendet. Nach Abspaltung der Acetyl-Gruppen mit NaOH wird die organische Phase von der wäßrigen Lösung abgetrennt, in Methylenchlorid aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet. Methylenchlorid wird unter Vakuum entfernt.

15 Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	58	4,8	11,3	12,9	12,9
Gefunden	57,9	4,8	11,2	13,1	12,9

b) 2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfon

- 20 In eine Lösung von 450 g Phosgen in 2,2 l Chlorbenzol werden bei -10 bis $0^\circ C$ innerhalb von 35 Minuten 248 g (1 Mol) 2,4'-Diaminodiphenylsulfon, gelöst in 1,5 l Chlorbenzol, eingetropft. Danach wird wie unter Beispiel

1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 285 g
2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfon (95 % der Theorie).

NCO-Gehalt (berechnet) = 28 %
NCO-Gehalt (gefunden) = 27,6 %
5 Chlorgehalt = 0,015 %

Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	56	2,7	9,3	21,3	10,7
Gefunden	56	2,8	9,1	21,4	10,7

10 Beispiel 8

a) 2,4'-Diamino-diphenyl-sulfoxid

1 Mol des in Beispiel 6a beschriebenen Diamins wird wie
in Beispiel 3 beschrieben mit Acetylchlorid umgesetzt
und mit 1 Mol einer H_2O_2 -Lösung oxidiert. Als Lösungs-
15 mittel werden 300 ml Eisessig verwendet. Nach Abspal-
tung der Acetylgruppen mit NaOH wird das 2,4'-Diamino-
diphenylsulfoxid erhalten.

Analyse

Element	C	H	N	O	S
20 Berechnet	62	5,2	12,1	6,9	13,8
Gefunden	62,2	5	12	7	13,8

b) 2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfoxid

5 In eine Lösung von 300 g Phosgen in 1 l Chlorbenzol werden bei -10 bis 0°C innerhalb von 20 Minuten 332 g (1,5 Mol) 2,4'-Diaminodiphenylsulfoxid gelöst, in 2 l Chlorbenzol, eingetropft. Danach wird wie unter Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 410 g 2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfoxid (96,5 % der Theorie).

10 NCO-Gehalt (berechnet) = 29,6 %
 NCO-Gehalt (gefunden) = 29,1 %
 Chlorgehalt = 0,035 %

Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	59,1	2,8	9,8	16,9	11,3
Gefunden	59,2	2,7	9,9	16,8	11,3

15 Beispiel 9a) 2,4'-Diamino-3'-chlordiphenylsulfid

20 Zu 1 Mol o-Aminothiophenol Na-Lösung ^{in 400 ml Wasser und} in 200 ml Methanol werden bei 80°C eine warme Lösung von 1 Mol 2,4-Dichlornitrobenzol in 350 ml Methanol zugetropft. Man rührt 4 Stunden unter Rückfluß nach, kühlt ab und verdünnt mit 1 l Eiswasser. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 1 Mol der Mononitroverbindung wird in Methanol gelöst und nach bekannten Verfahren mit Ra-Ni zum Diamin hydriert.

Analyse

Element	C	H	N	S	Cl
Berechnet	57,5	4,4	11,2	12,8	14,2
Gefunden	57,3	4,4	11,1	12,7	14,9

5 b) 2,4'-Diisocyanato-3'-chlor-diphenylsulfid

In eine Lösung von 300 g Phosgen in 0,8 l Chlorbenzol werden bei -10 bis 0°C innerhalb von 20 Minuten 158 g (0,632 Mol) 2,4'-Diamino-3'-chlor-diphenylsulfid, gelöst in 0,8 l Chlorbenzol, eingetropft. Danach wird wie
 10 unter Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren. Es werden 188 g 2,4'-Diisocyanato-3'-chlor-diphenylsulfid (97,9 % der Theorie) erhalten.

NCO-Gehalt (berechnet) = 27,76 %

NCO-Gehalt (gefunden) = 26,94 %

15 Chlorgehalt = 0,04 %

Beispiel 10a) 2,4'-Diamino-3'-chlor-diphenylsulfon

1 Mol des in Beispiel 9 beschriebenen Diamins wird wie in Beispiel 3 beschrieben, mit Acetylchlorid in Bis-acetamid
 20 überführt. 1 Mol des Bisacetamids wird in 300 ml Eisessig gelöst und mit 2,5 Mol einer 30 %igen H₂O₂-Lösung oxidiert. Nach Abspaltung der Acetyl-Gruppen mit NaOH wird die

organische Phase abgetrennt in Methylenchlorid aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet. Methylenchlorid wird unter Vakuum entfernt.

Analyse

5	Element	C	H	N	O	S	Cl
	Berechnet	51	3,9	9,9	11,3	11,3	12,5
	Gefunden	50,9	4,0	9,7	11,3	11,5	12,6

b) 2,4'-Diisocyanato-3'-chlordiphenylsulfon

10 In eine Lösung von 300 g Phosgen in 1,2 l Chlorbenzol werden bei -10 bis 0°C innerhalb von 25 Minuten 282,5 g (1 Mol) 2,4'-Diamino-3'-chlor-diphenylsulfon, gelöst in 2 l Chlorbenzol, eingetropft. Danach wird wie unter Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 300 g 2,4'-Diisocyanato-3'-chlordiphenylsulfon
15 (90,0 % der Theorie).

NCO-Gehalt (berechnet) = 25,1 %

NCO-Gehalt (gefunden) = 24,7 %

Chlorgehalt = 0,05 %

Analyse

20	Element	C	H	N	O	S	Cl
	Berechnet	50,2	2,1	8,4	19,1	9,6	10,6
	Gefunden	50,1	2,1	8,2	19,0	9,8	10,8

Beispiel 11a) 2,4'-Diamino-3'-ethyldiphenylsulfid

Zu 1 Mol p-Aminothiophenol-Na-Lösung ^{in 400 ml Wasser} werden 200 Methanol
 hinzugefügt und bei 80°C eine warme Lösung von 2-Chlor-
 5 nitrobenzol in 300 ml Methanol zugetropft. Man rührt
 3 Stunden unter Rückfluß nach, kühlt ab, verdünnt mit
 1 l Eiswasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet.
 0,5 Mol 2-Nitro-4'-aminodiphenylsulfid, 1 g Aluminium-
 späne und 0,01 g Sublimat werden in einem Hochdruckauto-
 10 klaven erhitzt und Ethylen aufgepreßt. Nach 2 bis 3 Stunden
 ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit
 Natronlauge versetzt, die organische Phase abgetrennt,
 in Methanol gelöst und nach bekannten Verfahren mit Ra-
 Nickel zum Diamin hydriert.

15 Analyse

Element	C	H	N	S
Berechnet	68,8	6,5	11,5	13,1
Gefunden	68,9	6,5	11,3	13,2

b) 2,4'-Diisocyanato-3'-ethyl-diphenylsulfid

20 In eine Lösung von 300 g Phosgen in 1 l Chlorbenzol werden
 bei -10 bis 0°C innerhalb von 25 Minuten 245 g (1 Mol)
 2,4'-Diamino-3'-ethyl-diphenylsulfid, gelöst in 0,8 l
 Chlorbenzol, eingetropft. Danach wird wie unter Beispiel
 1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 271 g
 25 2,4'-Diisocyanato-3'-ethyl-diphenylsulfid (91,2 % der
 Theorie).

NCO-Gehalt (berechnet) = 28,3 %
 NCO-Gehalt (gefunden) = 27,8 %
 Chlorgehalt = 0,03 %

Analyse

5	Element	C	H	N	O	S
	Berechnet	64,9	4,1	9,4	10,8	10,8
	Gefunden	64,8	4,2	9,3	10,7	10,9

Beispiel 12a) 2,4'-Diamino-3'-ethylmercaptodiphenylsulfid

- 10 Zu 1 Mol o-Aminothiophenol-Na-Lösung ^{in 400 ml Wasser} werden 200 ml Methanol hinzugefügt und bei 80°C eine warme Lösung von 1 Mol 4-Chlor-3-ethylmercapto-1-nitrobenzolin 400 ml Methanol zugetropft. Man rührt 4 Stunden unter Rückfluß nach, kühlt ab und verdünnt mit 1,5 l Eis-
- 15 wasser. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 1 Mol der Nitroamino-Verbindung wird in Methanol gelöst und nach bekannten Verfahren mit Ra-Ni zum Diamin hydriert.

Analyse

20	Element	C	H	N	S
	Berechnet	60,8	5,8	10,1	23,2
	Gefunden	60,8	5,7	10,2	23,3

b) 2,4'-Diisocyanato-3'-ethylmercaptodiphenylsulfid

In eine Lösung von 600 g Phosgen in 1,9 l Chlorbenzol werden bei -10 bis 0°C innerhalb von 40 Minuten 415 g (1,5 Mol) 2,4'-Diamino-3'-ethylmercapto-diphenylsulfid, gelöst in 1,8 l Chlorbenzol, eingetropft. Danach wird wie unter Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 431 g 2,4'-Diisocyanato-3'-ethylmercapto-diphenylsulfid (87,2 % der Theorie).

NCO-Gehalt (berechnet) = 25,5 %
 NCO-Gehalt (gefunden) = 25,1 %
 Chlorgehalt = 0,04 %

Analyse

Element	C	H	N	O	S
Berechnet	58,5	3,7	8,5	9,7	19,5
Gefunden	58,6	3,7	8,3	9,8	19,6

Beispiel 13a) 2,4'-Diamino-5-methoxy-diphenylsulfid

Zu 1 Mol p-Aminothiophenol-Na-Lösung in 400 ml Wasser werden 200 ml Methanol zugefügt und bei 80°C eine warme Lösung von 3-Chlor-4-nitro-1-methoxy-benzol in 400 ml Methanol zugetropft. Man rührt 3 Stunden unter Rückfluß nach, kühlt ab und verdünnt mit 1 l Eiswasser. Es wird ab-

gesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 1 Mol der Nitro-amino-Verbindung wird in Methanol gelöst und nach bekannten Verfahren mit Ra-Ni zum Diamin hydriert.

Analyse

5	Element	C	H	N	O	S
	Berechnet	63,4	5,7	11,4	6,5	13
	Gefunden	63,2	5,7	11,3	6,7	13,1

b) 2,4'-Diisocyanato-5-methoxy-diphenylsulfid

10 In eine Lösung von 400 g Phosgen in 1 l Chlorbenzol werden bei -5 bis 0°C innerhalb von 30 Minuten 246 g (1 Mol) 2,4'-Diamino-5-methoxy-diphenylsulfid, gelöst in 1,3 l Chlorbenzol, eingetropft. Danach wird wie unter Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren. Erhalten werden 256 g 2,4'-Diisocyanato-5-methoxy-

15 diphenylsulfid (86 % der Theorie).

NCO-Gehalt (berechnet) = 28,2 %
 NCO-Gehalt (gefunden) = 27,9 %
 Chlorgehalt = 0,04 %

Analyse

20	Element	C	H	N	O	S
	Berechnet	60,4	3,3	9,1	16,1	10,7
	Gefunden	60,5	3,3	9,2	16,1	10,9

VerwendungsbeispieleBeispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

100 Gew.-Teile eines Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 3,7 %, hergestellt aus einem Polypropylenglykol-Poly-
 5 ethergemisch, bestehend aus 45 Teilen eines linearen, bifunktionellen Polyethers vom $\overline{MG} = 2000$, 45 Teilen eines linearen Polyethers vom $\overline{MG} = 1000$ und 5 Teilen eines verzweigten trifunktionellen Polyethers vom $\overline{MG} = 4800$ und 20,5 Gew.-Teilen 2,4-Toluylendiisocyanat werden bei
 10 60°C mit 11,3 Gew.-Teilen 3,5-Diamino-4-methylbenzoesäure-2-ethylhexylester vermischt (NCO:NH = 1,1). Das Gemisch bleibt 45 Sekunden bei 60°C gießbar, wird in eine auf 110°C vorgeheizte Form gegossen und kann bei dieser Temperatur nach 3,5 Minuten entformt werden. Die
 15 Knickbruchfestigkeit wird bei dieser Temperatur nach 7 Minuten erreicht. Nach einer Temperzeit von 24 Stunden bei 110°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Eigenschaften erhalten:

20	Zugfestigkeit	DIN 53504	21,7 MPa
	Bruchdehnung	DIN 53504	724 %
	Weiterreißwiderstand	DIN 53515	36,5 KN/m
	Shore A	DIN 53505	87
	Elastizität	DIN 53512	55 %

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

100 Gew.-Teile eines Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 3,6 % NCO, hergestellt aus dem Polypropylenglykol-Polyether-Gemisch nach Beispiel 14 und 29,47 Gew.-Teilen
 5 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan werden bei 60°C mit 10,83 Gew.-Teilen 3,5-Diamino-4-methyl-benzoesäure-2-ethylhexyl-
 ester vermischt ($\text{NCO:NH}_2 = 1,1$). Das Gemisch bleibt 1 Minute bei 60°C gießbar, wird in eine auf 110°C vorgeheizte Form gegossen und kann bei dieser Temperatur
 10 nach 45 Sekunden entformt werden. Die Knickbruchfestigkeit wird bei dieser Temperatur nach 7,5 Minuten erreicht. Nach einer Temperzeit von 24 Stunden bei 110°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Eigenschaften erhalten.

15	Zugfestigkeit	DIN 53504	21,1 MPa
	Bruchdehnung	DIN 53504	812 %
	Weiterreißfestigkeit	DIN 53515	36,6 KN/m
	Shore A	DIN 53505	84
20	Elastizität	DIN 53512	38 %

Beispiel 16 (erfindungsgemäß)

100 Gew.-Teile eines Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 3,55 %, hergestellt aus dem Polypropylenglykol-Polyether-Gemisch nach Beispiel 14 und 31,63 Gew.-Teilen
 25 eines erfindungsgemäßen schwefelaufweisenden Diisocyanats (2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfid) werden bei 60°C mit 10,82 Gew.-Teilen 3,5-Diamino-4-methyl-benzoesäure-2-ethylhexylester vermischt ($\text{NCO:NH}_2 = 1,1$). Das Gemisch bleibt

1,5 Minuten bei 70°C gießbar, wird in eine auf 110°C vorgeheizte Form gegossen und kann bei dieser Temperatur nach 1 Minute entformt werden. Die Knickbruchfestigkeit wird nach 2 Minuten erreicht. Nach einer Tem-
 5 perzeit von 24 Stunden bei 110°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Eigenschaften erhalten.

	Zugfestigkeit	DIN 53504	18,9 MPa
	Bruchdehnung	DIN 53504	816 %
10	Weiterreiß- widerstand	DIN 53515	38,9 KN/m
	Shore A	DIN 53505	75
	Elastizität	DIN 53512	47 %

Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel)

100 Gew.-Teile eines Prepolymeren vom NCO-Gehalt von
 15 4,4 % NCO, hergestellt aus dem Polypropylenglykol-Poly-
 ether-Gemisch nach Beispiel 14 und 25,95 Gew.-Teilen
 2,4-Toluylendiisocyanat werden bei 60°C mit 13,86 Gew.-
 Teilen 3,5-Diamino-4-methyl-benzoesäure-2-ethylhexylester
 20 vermischt (NCO:NH₂ = 1,05). Das Gemisch bleibt 40 Sekun-
 den bei 60°C gießbar, wird in eine auf 80°C vorgeheizte
 Form gegossen und kann nach 4 Minuten bei dieser Tempe-
 ratur entformt werden. Die Knickbruchfestigkeit wird bei
 dieser Temperatur nach 7 Minuten erreicht. Nach einer
 Temperatur von 24 Stunden bei 80°C wird ein Elastomeres
 25 mit folgenden mechanischen Eigenschaften erhalten.

	Zugfestigkeit	DIN 53504	24,9 MPa
	Bruchdehnung	DIN 53504	602 %
	Weiterreiß- widerstand	DIN 53515	39,6 KN/m
30	Shore A	DIN 53505	90
	Elastizität	DIN 53512	44

Beispiel 18

- 100 Gew.-Teile eines Prepolymeren vom NCO-Gehalt von 4,38 % NCO aus dem Polypropylenglykol-Polyethergemisch nach Beispiel 15 und 39,75 Gew.-Teilen eines erfindungsgemäßen Schwefel enthaltenden Diisocyanats (2,4'-Diisocyanato-
- 5 diphenylsulfid) werden bei 60°C mit 13,84 Gew.-Teilen 3,5-Diamino-4-methyl-benzoesäure-2-ethylhexylester vermischt (NCO:NH₂ = 1,05). Das Gemisch bleibt 1 Minute bei 60°C gießbar, wird in eine auf 80°C vorgelegte Form gegossen
- 10 und kann nach 1,5 Minuten entformt werden. Die Knickbruchfestigkeit wird bei 80°C nach 1,5 Minuten erreicht. Nach einer Temperzeit von 24 Stunden bei 80°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Werten erhalten.

	Zugfestigkeit DIN 53504	24,6 MPa
15	Bruchdehnung DIN 53504	650 %
	Weiterreißwiderstand DIN 53515	35,4 KN/m
	Shore A DIN 53505	79
	Elastizität DIN 53512	35 %

20 Beispiel 19

- 100 Gew.-Teile des Prepolymeren nach Beispiel 18 werden mit 14,69 Gew.-Teilen 4,4'-Diamino-3,3'-5,5'-tetraethyl-diphenylmethan bei 60°C vermischt (NCO:NH₂ = 1,05). Das Gemisch bleibt 0,5 Minuten bei 60°C gießbar, wird in eine
- 25 auf 80°C vorgeheizte Form gegossen und kann bei dieser Temperatur nach 1,5 Minuten entformt werden. Die Knickbruchfestigkeit wird nach 1,5 Minuten bei 80°C erreicht.

Nach einer Temperzeit von 24 Stunden bei 80°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Eigenschaften erhalten.

	Zugfestigkeit	DIN 53504	29,5 MPa
5	Bruchdehnung	DIN 53504	635 %
	Weiterreiß- widerstand	DIN 53515	30 KN/m
	Shore A	DIN 53505	72
	Elastizität	DIN 53512	25 %

10 Beispiel 20

- 100 Gew.-Teile eines Prepolymeren vom NCO-Gehalt von 4,41 % aus dem Polyether-Gemisch nach Beispiel 14 und 44,86 Gew.-Teilen eines erfindungsgemäßen Schwefel enthaltenden Diisocyanats (2,4'-Diisocyanato-3'-chlor-diphenylsulfid) werden bei 80°C mit 13,86 Gew.-Teilen 3,5 Diamino-4-methyl-benzoesäure-2-ethylhexylester vermischt ($\text{NCO:NH}_2 = 1,05$). Das Gemisch bleibt bei 80°C 2 Minuten gießbar, wird in eine auf 80°C vorgeheizte Form gegossen und kann nach 3,5 Minuten entformt werden.
- 20 Die Knickbruchfestigkeit wird bei 80°C nach 3,5 Minuten erreicht. Nach einer Temperzeit von 24 Stunden bei 80°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Werten erhalten.

	Zugfestigkeit	DIN 53504	24,5 MPa
25	Bruchdehnung	DIN 53504	640 %
	Weiterreiß- widerstand	DIN 53515	42 KN/m
	Shore A	DIN 53505	82
	Elastizität	DIN 53512	32 %

Beispiel 21

100 Gew.-Teile des Prepolymeren vom NCO-Gehalt 4,35 % aus dem Polypropylenglykol-Polyethergemisch nach Beispiel 14 und 43,9 Gew.-Teilen eines erfindungsgemäßen Schwefel enthaltenden Diisocyanates (2,4'-Diisocyanato-3'-ethyl-diphenylsulfid) werden bei 60°C mit 13,84 Gew.-Teilen 3,5-Diamino-4-methylbenzoesäureethylester vermischt (NCO:NH₂ = 1,05). Das Gemisch bleibt bei 60°C 2 Minuten gießbar, wird in eine auf 80°C vorgeheizte Form gegossen und kann nach 2 Minuten entformt werden. Nach einer Tem-
 10 perzeit von 24 Stunden bei 80°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Werten erhalten.

	Zugfestigkeit DIN 53504	83,8 MPa
	Bruchdehnung DIN 53504	730 %
15	Weiterreiß- widerstand	DIN 53515 39,3 KN/m
	Shore A	DIN 53505 82
	Elastizität	DIN 53512 36 %

Beispiel 22 (Vergleichsbeispiel)

20 100 Gew.-Teile eines Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 2,85 %, hergestellt aus einem Polyetherpolyol-Gemisch bestehend aus 80 Gew.-Teilen eines linearen, bifunktio-
 nellen Polyethers vom \overline{MG} = 4000, 20 Gew.-Teilen eines trifunktionellen, verzweigten Polyethers vom \overline{MG} = 4800
 25 und 16,25 Gew.-Teilen eines flüssigen Diisocyanatodiphenylmethans vom NCO-Gehalt = 33,6 % werden bei 60°C mit 8,83 Gew.-Teilen 3,5-Diamino-4-methyl-benzoesäure-2-ethyl-hexylester vermischt (NCO:NH₂ = 1,05). Das Gemisch bleibt

- 1 Minute bei 60°C gießbar, wird in eine auf 80°C vorgeheizte Form gegossen und kann bei dieser Temperatur nach 10 Minuten entformt werden. Die Knickbruchfestigkeit wird bei dieser Temperatur nach 24 Minuten erreicht.
- 5 Nach einer Temperzeit von 24 Stunden bei 80°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Werten erhalten.

	Zugfestigkeit	DIN 53504	10,45 MPa
	Bruchdehnung	DIN 53504	994 %
10	Weiterreißwiderstand	DIN 53515	18,7 KN/m
	Shore A	DIN 53505	70
	Elastizität	DIN 53512	45

Beispiel 23

- 100 Gew.-Teile eines Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 2,8 %, hergestellt aus dem Polyether-Polyol-Gemisch nach Beispiel 22 und 17,65 Gew.-Teilen eines erfindungsgemäßen Schwefel enthaltenden Diisocyanats (2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfid) werden bei 60°C mit 8,82 Gew.-Teilen des Diamins aus Beispiel 22 vermischt (NCO:NH₂ = 1,05).
- 15 Das Gemisch bleibt 1,5 Minuten bei 60°C gießbar, wird in eine auf 80°C vorgeheizte Form gegossen und kann bei dieser Temperatur nach 10 Minuten entformt werden. Die Knickbruchfestigkeit wird bei dieser Temperatur nach 16 Minuten erreicht. Nach einer Temperzeit von 24 Stunden bei 80°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Werten erhalten.
- 20
- 25

	Zugfestigkeit	DIN 53504	9,8 MPa
	Bruchdehnung	DIN 53504	1128 %
30	Weiterreißwiderstand	DIN 53515	22,1 KN/m
	Shore A	DIN 53505	64
	Elastizität	DIN 53512	50

Le A 19 579

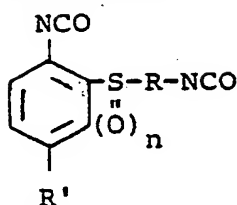
Beispiel 24

- 100 Gew.-Teile eines Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 3,4 %, hergestellt aus einem linearen, bifunktionalen Polyesterdiol aus Adipinsäure und Ethylenglykol
- 5 ($\overline{MG} = 2000$) und 30,6 Gew.-Teilen eines erfindungsgemäßen Diisocyanats (2-(6'-Isocyanatohexylthio)-phenylisocyanat) werden bei 80°C mit 13,35 Gew.-Teilen 3,5-Diamino-4-chlorbenzoesäureisobutylester vermischt ($NCO:NH_2 = 1,1$).
- 10 Das Gemisch bleibt 18 Minuten gießbar, wird in eine auf 110°C vorgeheizte Form gegossen und kann nach 30 Minuten entformt werden. Nach einer Temperzeit von 24 Stunden bei 110°C wird ein Elastomeres mit folgenden mechanischen Werten erhalten.

	Zugfestigkeit	DIN 53504	22,5 MPa
15	Bruchdehnung	DIN 53504	780 %
	Weiterreiß-		
	widerstand	DIN 53515	35 KN/m
	Shore A	DIN 53505	75
	Elastizität	DIN 53512	38 %

Patentansprüche

1) Diisocyanate der Formel



in welcher

- 5 R für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei zwischen der Isocyanatgruppe und dem Schwefelatom mindestens 2 Kohlenstoffatome angeordnet sind, oder einen, gegebenenfalls in mindestens einer
- 10 ortho-Stellung zur Isocyanatgruppe einen Brom- oder Chlor-Substituenten oder einen Substituenten der Formel $-\text{R}''$, $-\text{O}-\text{R}''$, $-\text{S}-\text{R}''$ oder $-\text{SO}_2-\text{R}''$, aufweisenden para-Phenylen-Rest steht,
- 15 R' für Wasserstoff, Brom, Chlor, $-\text{SO}_2-\text{R}''$, $-\text{OR}''$, oder $-\text{SR}''$, steht,
- R'' für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und
- n für 0, 1 oder 2 steht.

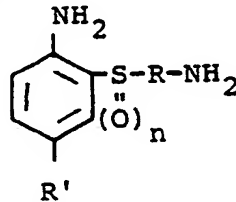
- 20 2) Diisocyanate der in Anspruch 1 genannten Formel, wobei

R für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei zwischen der Isocyanatgruppe und dem Schwefelatom

mindestens 2 Kohlenstoffatome angeordnet sind,
 oder einen, gegebenenfalls in mindestens einer
 ortho-Stellung zur Isocyanatgruppe einen Chlor-
 oder C₁-C₄-Alkyl-Substituenten aufweisenden, p-
 Phnylen-Rest steht,

R' für Wasserstoff steht und
 n für 0 steht.

- 3) Verfahren zur Herstellung von Diisocyanaten gemäß
 Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
 Diamine der Formel



in welcher

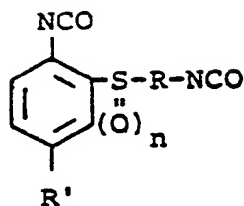
R, R' und n die in Anspruch 1 und 2 genannte Bedeutung
 haben,

- einer an sich bekannten Phosgenierungsreaktion unter-
 zieht.

- 4) Verwendung der Diisocyanate gemäß Ansprüchen 1 und 2
 als Aufbaukomponente bei der Herstellung von Polyure-
 thankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsver-
 fahren.

Patentansprüche (Fassung Österreich)

1. Verfahren zur Herstellung von Diisocyanaten der Formel



in welcher

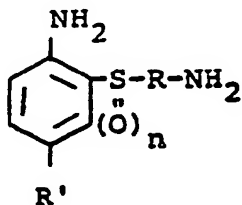
R für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei zwischen der Isocyanatgruppe und dem Schwefelatom mindestens 2 Kohlenstoffatome angeordnet sind, oder einen, gegebenenfalls in mindestens einer ortho-Stellung zur Isocyanatgruppe einen Brom- oder Chlor-Substituenten oder einen Substituenten der Formel $-R''$, $-O-R''$, $-S-R''$ oder $-SO_2-R''$, aufweisenden para-Phylen-Rest steht,

R' für Wasserstoff, Brom, Chlor, $-SO_2-R''$, $-OR''$, oder $-SR''$, steht,

R'' für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

n für 0, 1 oder 2 steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man Diamine der Formel



einer an sich bekannten Phosgenierungsreaktion unterzieht.

2. Verfahren zur Herstellung von Diisocyanaten der in Anspruch 1 genannten Formel, dadurch gekennzeichnet, daß man Diamine der in Anspruch 1 genannten Formel einer an sich bekannten Phosgenierungsreaktion unterzieht, wobei in den genannten Formeln

- R für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei zwischen der Isocyanatgruppe und dem Schwefelatom mindestens 2 Kohlenstoffatome angeordnet sind, oder einen, gegebenenfalls in mindestens einer ortho-Stellung zur Isocyanatgruppe einen Chlor- oder C₁-C₄-Alkyl-Substituenten aufweisenden, p-Phenylen-Rest steht,
- R' für Wasserstoff steht und
- n für 0 steht.

3. Verwendung der gemäß Anspruch 1 und 2 erhaltenen Diisocyanate als Aufbaukomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0017883

Nummer der Anmeldung

EP 80101845.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 1)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A1 - 2 331 794</u> (BAYER AG) + Patentanspruch 1; Seiten 1,2 + --	1,3	C 07 C 119/042 C 07 C 147/14 C 07 C 149/30 C 08 G 18/77 C 08 G 71/04
	<u>DE - A1 - 2 450 083</u> (HOECHST AG) + Patentanspruch 1; Seite 4, Zeile 15 + --	1,3,4	
	<u>US - A - 3 454 606</u> (T.K. BROTHER- TON) + Spalten 1-6 + --	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
	<u>US - A - 3 330 848</u> (H. ULRICH) + Spalten 1,3 + ----	1,3,4	C 07 C 147/00 C 07 C 149/00 C 07 C 119/00 C 08 G 71/00 C 08 G 18/00 C 07 C 143/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument B: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Forschungsort	W I E N	Abschlußdatum der Recherche	16-07-1980
Prüfer	H E I N		

EPA form 1503.1 06.78